

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----------------------------|---|-----------------------------|----|--------------|-------------------------|----|--------------|--------------------------|----|--------------|--------------------------|----|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 : A61K 7/13, 7/135 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/33799 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00) | | | | | | | | | | | | |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09005 | | (74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGESELLSCHAFT ; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). | | | | | | | | | | | | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1999 (23.11.99) | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | | | | | | | | | | | | |
| (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%;">198 56 342.6</td> <td style="width: 25%;">7. Dezember 1998 (07.12.98)</td> <td style="width: 25%; text-align: center;">DE</td> </tr> <tr> <td>299 08 464.7</td> <td>12. Mai 1999 (12.05.99)</td> <td style="text-align: center;">DE</td> </tr> <tr> <td>199 33 313.0</td> <td>16. Juli 1999 (16.07.99)</td> <td style="text-align: center;">DE</td> </tr> <tr> <td>199 34 283.0</td> <td>21. Juli 1999 (21.07.99)</td> <td style="text-align: center;">DE</td> </tr> </table> | | 198 56 342.6 | 7. Dezember 1998 (07.12.98) | DE | 299 08 464.7 | 12. Mai 1999 (12.05.99) | DE | 199 33 313.0 | 16. Juli 1999 (16.07.99) | DE | 199 34 283.0 | 21. Juli 1999 (21.07.99) | DE | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| 198 56 342.6 | 7. Dezember 1998 (07.12.98) | DE | | | | | | | | | | | | |
| 299 08 464.7 | 12. Mai 1999 (12.05.99) | DE | | | | | | | | | | | | |
| 199 33 313.0 | 16. Juli 1999 (16.07.99) | DE | | | | | | | | | | | | |
| 199 34 283.0 | 21. Juli 1999 (21.07.99) | DE | | | | | | | | | | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELL A AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE). | | | | | | | | | | | | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUNZ, Manuela [DE/CH]; Route du Confin 18, CH-1723 Marly (CH). MÜLLER, Catherine [CH/CH]; Route du Confin 23, CH-1723 Marly (CH). OBERSON, Sylviane [CH/CH]; Route des Combes 26, CH-1726 Farvagny (CH). UMBRICH, Gisela [CH/CH]; Route des Pralettes 11, CH-1723 Marly (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH). GÖTTEL, Otto [DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH). HAYOZ, André [CH/CH]; Quartier de l'Etolie, CH-1724 Senèdes (CH). | | | | | | | | | | | | | | |
| (54) Titel: AGENT FOR COLORING FIBERS | | | | | | | | | | | | | | |
| (54) Bezeichnung: MITTEL ZUR FÄRBUNG VON FASERN | | | | | | | | | | | | | | |
| <p style="text-align: center;">(I)</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| (57) Abstract <p>The invention relates to an agent for coloring fibers (A). Said agent is obtained by mixing before use a component A1 containing at least one enamine of formula (I) with a component A2 containing at least one carbonyl compound. The invention further relates to a multiple-component kit for coloring and subsequently decoloring fibers. Said kit consists of colorant A and a component B containing a sulfite. The invention also relates to a method for the temporary coloration of hair.</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), welches vor der Anwendung durch Vermischen einer mindestens ein Enamin der Formel (I), enthaltenden Komponente A1 mit einer mindestens eine Carbonylverbindung enthaltenden Komponente A2 ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, welcher aus dem Färbemittel A und einer ein Sulfit enthaltenden Komponente B besteht; sowie ein Verfahren zum temporären Färben von Haaren.</p> | | | | | | | | | | | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauritanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | l.iberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

B e s c h r e i b u n g

Mittel zur Färbung von Fasern

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern, insbesondere Keratinfasern (z.B. menschlichen Haaren), das aromatische Enamine und Carbonylverbindungen enthält, ein Verfahren zum Färben von Fasern, insbesondere Keratinfasern, ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, der sowohl Mittel zur Erzeugung einer Färbung auf der Faser als auch Mittel zur reduzierenden Entfernung der Färbung enthält, sowie ein Verfahren zum Färben und späteren Entfärben von Fasern, insbesondere Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe wie z. B. die Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es - zumindestens in den äußeren Bereichen - direkt anfärbten. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwáschen und ermöglichen eine Grauabdeckung von etwa 20 %.

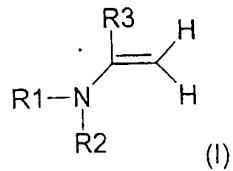
Im allgemeinen waschen sich direktziehende und oxidative Tönungen nach einigen Haarwäschen heraus. Die Zeitdauer hängt u. a. sehr stark von der Haarstruktur und der verwendeten Nuance ab. Oxidative Farben können teilweise mit der Zeit verblassen, verbleiben aber in der Regel bis zum nächsten Haarschnitt im Haar. Eine jederzeit mögliche Entfernung der Haarfärbung kann jedoch dann wünschenswert sein, wenn man eine besondere Farbe nur für einen bestimmten Zeitraum tragen will, oder eine Färbung dem Anwender nicht gefällt. Ebenso kann im Falle der Haarfärbung bei Erstverwendern die Möglichkeit einer schonenden und vollständigen Entfernung der Färbung die Angst vor einer zu drastischen Farbveränderung vermindern („Färbung auf Probe“).

Aus der DE-OS 197 45 292 ist die Verwendung einer Kombination von Malonaldehydderivaten, wie zum Beispiel Malonaldehyd-bis-dialkyl-acetalen, und Aminen oder CH-aciden Verbindungen zur Färbung von Haaren ohne Zusatz von Oxidationsmitteln bekannt. Ebenfalls ist es aus dem Stand der Technik, beispielsweise K.H.Schrader, „Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika“, 2.Auflage (1989), Seite 807+808, bekannt, sogenannte Abziehmittel, welche reduzierende oder oxidierende Wirkstoffe enthalten, zur Entfernung von mißlungenen Färbungen zu verwenden. Derartige Abziehmittel führen jedoch zu einer nicht unerheblichen Schädigung der Haare und ermöglichen nur in den seltensten Fällen eine vollständige Entfärbung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Färbesystem zur Verfügung zu stellen, daß ohne den Zusatz von Oxidationsmitteln (wie zum Beispiel Wasserstoffperoxid) zum einen eine schonende, intensive und dauerhafte Färbung der Fasern und zum anderen eine schonende und vollständige Entfernung dieser Färbung zu jedem beliebigen Zeitpunkt ermöglicht.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß bei Verwendung eines durch Vermischen eines Enamins der Formel (I) mit einer Carbonylverbindung erhaltenen Färbemittels auf schonende Weise intensive Färbungen erzielt werden, welche zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt wieder vollständig entfernt werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, und dadurch gekennzeichnet ist, daß die eine Komponente (Komponente A1) mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,

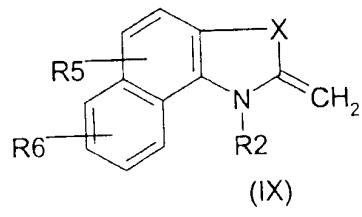
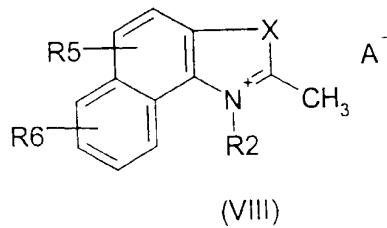
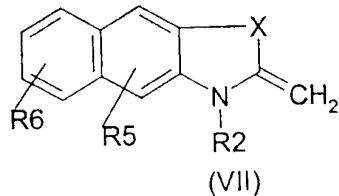
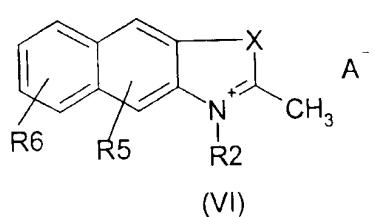
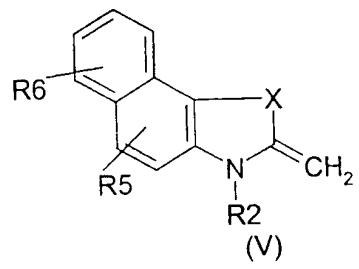
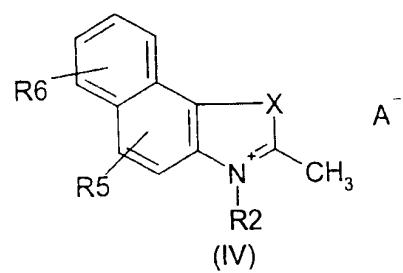
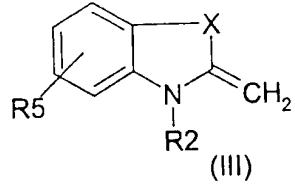
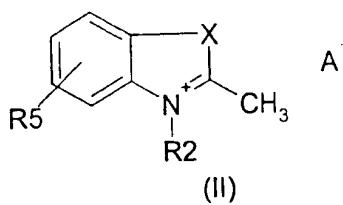


in der R1 gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem gegebenenfalls mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, Hydroxygruppe, Methoxygruppe, Dialkylaminogruppe oder Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, vorzugsweise einem Phenylrest, oder einem 5-

gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus, vorzugsweise einem Pyridylrest, oder einem Naphthylrest ist; **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und **R3** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylengruppe, -O-, -NH-, -NR₄- oder -S- ist, mit **R4** gleich einer Alkylgruppe, Alkoxyalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, enthält und die andere Komponente (Komponente A2) mindestens eine Carbonylverbindung, insbesondere einen Aldehyd, enthält.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden, wobei vorzugsweise **R3** am aromatischen Rest **R1** mit dem Kohlenstoff verbunden ist, der in ortho-Stellung zum Enamin-substituierten Kohlenstoff steht.

Besonders bevorzugt sind Enamine der Formeln (II) bis (IX),



in denen **X** gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen (insbesondere 2 Methylgruppen) oder einer C1- bis C4-Alkylgruppe und einer Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten oder nichtalkylierten Stickstoffatom, oder einem Sauerstoffatom ist; und **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; und **R5** und **R6** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einem Halogenatom sind; und **A** gleich Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Monomethylsulfat, Sulfat, Hexafluorphosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat, vorzugsweise Chlorid, Bromid und Hydrogensulfat ist.

Unter den Verbindungen der Formeln (I) bis (IX) sind die folgenden Verbindungen besonders bevorzugt: 3-Ethyl-2-methylenbenzothiazolin, 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-iodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hydrogensulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-methylsulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluorphosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluorantimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-tetrafluorborat, 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethyl-indolin oder dessen Salze, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-

benz[e]indolinium-bromid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-iodid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-sulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorophosphat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-methylsulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorantimonat und 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-tetrafluorborat.

Als geeignete Carbonylverbindungen sind insbesondere die folgenden Aldehyde zu nennen: Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd), 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazol-carboxaldehyd, 4- Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphthaldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxy-benzaldehyd, 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarbaldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxyzimtaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carboxaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-

carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylamino-benzaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarboxaldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

Das Enamin und die Carbonylverbindung werden bis kurz vor der Anwendung voneinander getrennt aufbewahrt. Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht in der Regel aus einer Mischung der beiden Komponenten A1 und A2, nämlich einer Farbträgermasse (A1), welche das Enamin und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die Carbonylverbindung und gegebenenfalls direktziehende Farbstoffe enthält. Diese beiden Komponenten werden unmittelbar vor der Anwendung zu einem gebrauchsfertigen Färbemittel vermischt und sodann auf die zu färbende Faser aufgetragen. Selbstverständlich ist es auch möglich, daß eine oder beide Komponenten aus mehreren Einzelkomponenten bestehen, welche vor der Anwendung miteinander vermischt werden.

Die Enamine der Formel (I) und die Carbonylverbindungen sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente A1 bzw. Komponente A2) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem durch Vermischen der Komponenten A1 und A2 erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel A das Enamin der Formel (I) und die Carbonylverbindung jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten ist.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel gegebenenfalls zusätzlich übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der Nitrofarbstoffe, Azofarbstoffe, Chinonfarbstoffe und Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Die direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente A1 und der Komponente A2 jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten A1 und A2 erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel A etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Zubereitungsform für das Färbemittel A und die Komponenten A1 und A2 kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung sein. Weitere geeignete Zubereitungsformen sind eine Creme, ein Gel, ein Aerosolschaum oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Enamine der Formel (I) und/oder der Carbonylverbindungen mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte

Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohle, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbrägermasse), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbrägermasse) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (bezogen auf die Farbrägermasse).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels A beträgt in der Regel 3 bis 11, vorzugsweise 6 bis 11, wobei sich der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels bei der Mischung der vorzugsweise alkalisch eingestellten enamin-haltigen Komponente A1 mit der vorzugsweise sauer eingestellten carbonyl-haltigen Komponente A2 auf einen Wert einstellt, der durch die Alkalimenge in der Komponente A1 und die Säuremenge in der Komponente A2 sowie durch das Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten beeinflußt wird.

Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes können alkalisierende Mittel wie Alkanolamine, Alkylamine, Alkalihydroxide oder Ammoniumhydroxid und Alkalicarbonate oder Ammoniumcarbonate oder

Säuren wie Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure und Borsäure, verwendet werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel A wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der das Enamin enthaltenden Komponente A1 mit der die Carbonylverbindung enthaltenden Komponente A2 hergestellt und sodann auf die Faser aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe lässt man diese Mischung 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von 20 bis 50 Grad Celsius, insbesondere bei 30 bis 40 Grad Celsius einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült und gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Das erfindungsgemäße Färbemittel A ermöglicht eine schonende, gleichmäßige und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren. Überraschenderweise können diese Färbungen zu einem beliebigen Zeitpunkt schnell und schonend durch Reduktionsmittel wieder vollständig entfärbt werden.

Ein weiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er das erfindungsgemäße Färbemittel A und eine entfärbende Komponente B enthält, wobei die Komponente B als entfärbendes Agens mindestens ein Sulfit, beispielsweise ein Ammoniumsulfit, Alkalisulfit oder Erdalkalisulfit, insbesondere Natriumsulfit oder Ammoniumsulfit, enthält.

Die Gesamtmenge an Sulfiten in der Komponente B beträgt etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 5 Gewichtsprozent.

Das Mittel zur Entfärbung der dem Färbemittel A gefärbten Fasern (im folgenden „Entfärbemittel“ genannt) kann als wäßrige oder wäßrige-alkoholische Lösung, als Gel, Creme, Emulsion oder Schaum vorliegen, wobei das Entfärbemittel sowohl in Form eines Einkomponentenpräparats als auch in Form eines Mehrkomponentenpräparates konfektioniert sein kann. Das Entfärbemittel kann neben der Pulverform zum Schutz vor Staubbildung auch als Tablette - auch Brausetablette - oder Granulat konfektioniert sein. Hieraus wird dann vor der Anwendung mit kaltem oder warmem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines oder mehrerer der nachfolgend genannten Hilfsmittel, das Entfärbemittel hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, daß diese Hilfsmittel (sofern sie in fester Form vorliegen) bereits in dem Entfärbepulver oder Entfärbegranulat beziehungsweise der Brausetablette enthalten sind. Durch Benetzung des Pulvers durch Öle oder Wachse kann zusätzlich die Staubbildung vermindert werden.

Das Entfärbemittel kann zusätzliche Hilfsmittel, wie zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Glykolether oder Glykole wie Glycerin und insbesondere 1,2-Propandiol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethyierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethyierte Fettalkohole, oxethyierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethyierte Fettalkohole, oxethyierte

Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain, enthalten.

Der pH-Wert des Entfärbemittels beträgt etwa 3 bis 8, insbesondere 4 bis 7. Erforderlichenfalls kann der gewünschte pH-Wert durch Zugabe von geeigneten Säuren, beispielsweise α -Hydroxycarbonsäuren wie Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure oder Äpfelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Glycolsäure Salicylsäure, Glutathion oder Gluconsäurelacton, oder aber alkalisierenden Mitteln wie Alkanolaminen, Alkylaminen, Alkalihydroxiden, Ammoniumhydroxid, Alkalicarbonaten, Ammoniumcarbonaten oder Alkaliphosphaten, eingestellt werden.

Die Einwirkungszeit des Entfärbemittels beträgt je nach zu entfärbender Färbung und Temperatur (etwa 20 bis 50 Grad Celsius) 5 bis 60 Minuten, insbesondere 15 bis 30 Minuten, wobei durch Wärmezufuhr der Entfärbeprozess beschleunigt werden kann. Nach Beendigung der Einwirkungszeit des Entfärbemittels wird das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen.

Obwohl die Komponente B zur Entfärbung von mit dem Färbemittel A gefärbten Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, besonders gut geeignet ist, kann die Komponente B auch zur Entfärbung von anderen mit dem Färbemittel A gefärbten natürlichen oder synthetischen Fasern, wie zum Beispiel Baumwolle, Wolle, Seide, Viskose, Nylon, Celluloseacetat, verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

B e i s p i e l e

Beispiele 1.1 bis 1.6: Haarfärbemittel

Enaminhaltige Komponente A1

| | |
|---|-----------------|
| Enamin der Formel (I) | Mengenangaben |
| [mit α -Tocopherol (Vitamin E) stabilisiert] | gemäß Tabelle 1 |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Starylalkohol-polyethylenglykolether mit | |
| 20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20) | 1,40 g |
| Isopropanol | 20,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Aldehydhaltige Komponente A2

| | |
|---------------------------|-----------------|
| Aldehydverbindung | Mengenangaben |
| direktziehender Farbstoff | gemäß Tabelle 1 |
| Cetylstearylalkohol | 3,06 g |
| Natriumlaurylsulfat | 0,34 g |
| Lanolinalkohol | 0,50 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

5 g der Komponente A1 werden mit 5 g der Komponente A2 vermischt.

Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Tabelle 1: Färbe-Resultate

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|--|----------------------------|-----------------------------|-----------------|----------------|
| | | | L | a | b |
| 1.1 | in (a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in (b) 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd 1,76 g | intensiv-rot | unbehandelte Haare: +83,30; | -0,48; | +10,40 |
| | | | Nach dem Färben: | +25,32; | +58,19; +12,67 |
| 1.2 | in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | intensiv-orange | unbehandelte Haare: +83,30; | -0,48; | +10,40 |
| | | | Nach dem Färben: | +44,34; +73,22; | +42,70 |
| 1.3 | in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in b) 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd 1,76 g | intensiv-gelb | unbehandelte Haare: +83,30; | -0,48; | +10,40 |
| | | | Nach dem Färben: | +58,96; | +33,01; +66,62 |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmesswerte | | |
|-----|--|----------------------------|--|---|---|
| | | | L | a | b |
| 1.4 | in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd | intensiv-rosa | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; Nach dem Färben: +45,75; +77,26; +0,54 | | |
| 1.5 | 1,72 g in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd | intensiv-weinrot | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; Nach dem Färben: +21,81; +37,19; +5,12 | | |

Tabelle 1: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmesswerte | | |
|-----|---|----------------------------|---|-------------------------|---------------------|
| | | | L | a | b |
| 1.6 | in a) 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd 0,80 g 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd 0,88 g 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2) 2,00 g | intensiv-rotbraun | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +19,86; +16,36; | -0,48; +3,51; +3,51 |

Beispiele 1.7 bis 1.21: Haarfärbemittel**Enamin der Formel (I) enthaltende Komponente A1**

| | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Enamin der Formel (I) | Mengenangaben gemäß Tabelle 1 |
| 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure | 0,30 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Laurylethersulfat 28 %ig | 10,00 g |
| Ethanol | 23,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird Verbindung (I) mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol und mit 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt und sodann zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2

| | |
|---------------------------|-------------------------------|
| Aldehydverbindung | Mengenangaben gemäß Tabelle 1 |
| direktziehender Farbstoff | Mengenangaben gemäß Tabelle 1 |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Laurylethersulfat 28 %ig | 10,00 g |
| Ethanol | 23,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird die Aldehydverbindung sowie ggfs. die

direktziehenden Farbstoffe, mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wäßriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der Komponente A1 werden mit 5 g der Komponente A2 vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf eine Haarsträhne aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Färbe-Resultate

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|---|----------------------------|--|---|---|
| | | | L | a | b |
| 1.7 | in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g in (b) 4-Hydroxy-3-methoxy- benzaldehyd 1,76 g | rosarot | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +47,43; +50,09; +3,75 | | |
| 1.8 | in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-bromid 3,51 g in b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | orange | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +60,27; +53,71; +43,96 | | |
| 1.9 | in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g in b) 3-Hydroxy-4-methoxy- benzaldehyd 1,76 g | gelb | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +68,20; +22,52; +57,04 | | |

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 | Farbton nach dem Färben | Farbmesswerte | | |
|-------------|---|----------------------------|--|-------------------------------|--------|
| | | | L | a | b |
| 1.10 | b) Aldehydhaltige Komponente A2 | | | | |
| | in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]-indolinium-methylsulfat 3,86 g | rosa | unbehandelte Haare: +83,30; +52,30; +47,22; -7,93 | -0,48; +47,22; -7,93 | +10,40 |
| | in b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd | | | | |
| | 1,72 g | | | | |
| 1.11 | | weinrot | unbehandelte Haare: +83,30; +32,40; +37,51; +1,86 | -0,48; +37,51; +1,86 | +10,40 |
| | in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-bromid 3,51 g | | | | |
| | in b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd | | | | |
| | 1,59 g | | | | |
| 1.12 | | blau-violett | unbehandelte Haare: +83,30; +36,10; +32,89; -17,69 | -0,48; +36,10; +32,89; -17,69 | +10,40 |
| | in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-iodid 4,05 g | | | | |
| | in b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 2,10 g | | | | |

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|------|--|----------------------------|---|---|---|
| | | | L | a | b |
| 1.13 | b) Aldehydhaltige Komponente A2 | petrol | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +21,51; +11,82; -6,08 | | |
| 1.14 | in (a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g in (b) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd Monohydrat 1,98 g in a) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium chlorid 3,00 g in b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd 0,80 g; 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd 0,88 g; 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2) 2,00 g | violett | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +21,43; +11,30; -6,36 | | |

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | | Farbmeßwerte | | |
|------|--|----------------------------|--|--------------|---|---|
| | | | | L | a | b |
| 1.15 | (a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g (b) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 1,76 g | intensiv-rot | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +25,32; +58,19; +12,67 | | | |
| 1.16 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g b) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | intensiv-orange | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +44,34; +73,22; +42,70 | | | |
| 1.17 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g b) 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd 1,76 g | intensiv-gelb | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +58,96; +33,01; +66,62 | | | |

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| | | | |
|------|--|------------------|---|
| 1.18 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g | intensiv-rosa | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 |
| | b) 4-Dimethylaminobenzaldehyd | | Nach dem Färben: +45,75; +77,26; +0,54 |
| 1.19 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g | intensiv-weinrot | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 |
| | b) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd | | Nach dem Färben: +21,81; +37,19; +5,12 |
| 1.20 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid 2,42 g | intensiv-violett | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 |
| | b) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 2,10 g | | Nach dem Färben: +24,02; +49,64; -8,16 |

Tabelle 2: (Fortsetzung)

| Nr. | a) Enaminhaltige Komponente A1 b) Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | | | Farbmeßwerte | | |
|------|--|----------------------------|---|-------------------------|--------------|--------|---|
| | | L | a | b | L | a | b |
| 1.21 | a) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium bromid 2,93 g b) 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd 0,80 g, 3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd 0,88 g, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2) 2,00 g | intensiv- rotbraun | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +19,86; +16,36; | -0,48; +3,51 | +10,40 | |

Beispiele 2.1 bis 2.20: Haarfärbemittel**Enaminhaltige Komponente A1**

| | |
|--|-------------------------------|
| Enamin der Formel (I) | Mengenangaben gemäß Tabelle 1 |
| 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure | 0,3 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,0 g |
| Laurylethersulfat, 28%ige wäßrige Lösung | 10,0 g |
| Ethanol | 23,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird Verbindung (I), mit dem Ethanol und dem restlichen Wasser sowie der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10%iger Natronlauge auf 11,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2

| | |
|--|-------------------------------|
| Aldehydverbindung | Mengenangaben gemäß Tabelle 1 |
| Cetylstearylalkohol | 12,0 g |
| Laurylethersulfat, 28%ige wäßrige Lösung | 10,0 g |
| 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure | 0,3 g |
| Ethanol | 23,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd, mit dem Ethanol und dem restlichen

Wasser sowie der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

Die Komponente A1 und die Komponente A2 werden im Verhältnis 1:1 miteinander vermischt. Das so erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit einem Shampoo gewaschen, anschließend mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Das Haar kann zu einem beliebigen Zeitpunkt (beispielsweise nach mehreren Tagen oder Wochen) mit einer 5 %igen Natriumsulfit-Lösung mit einem pH-Wert von 5 (Komponente B) innerhalb von 20 Minuten bei 40 °C wieder vollständig entfärbt werden.

Die Färbe- und Entfärberegebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:
Nr. in A1 enthaltenes Enamin (I);
in A2 enthalter Aldehyd

| | Farbton nach der Färbung | Farbmeßwerte | | | Entfärb -grad(%) |
|------------|--|--------------------|--|-------------------------------------|------------------------|
| | | L | a | b | |
| 2.1 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 1,76 g | intensiv rot | unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: Nach dem Entfärben: +84,19; | -0,48; +34,04; +68,92; +9,28; | +10,40 +19,11 86 |
| 2.2 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | intensiv orange | unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: Nach dem Entfärben: +82,72; +11,60; | -0,48; +52,07; +69,44; +17,04 | +10,40 +56,39 86 |
| 2.3 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3Hindolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd 1,76 g | intensiv gelb | unbehandelte Haare: +83,30; Nach dem Färben: Nach dem Entfärben: +84,10; +10,52; | -0,48; +67,01; +26,58; +17,29 | +10,40 +78,16 84 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Nr. in A1 enthaltenes Enamin (I);
in A2 enthaltener Aldehyd

| | Farbton nach der Färbung | Farbmeßwerte | | | Entfärbе -grad(%) |
|-----|---|---------------------|---|---|---|
| | | L | a | b | |
| 2.4 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 2,10 g | intensiv violett | | | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +26,06; +52,34; -6,83 Nach dem Entfärben: +80,48; +7,83; +15,56 88 |
| 2.5 | in (A1) 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin 2,00 g; in (A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 1,59 g | intensiv weinrot | | | unbehandelte Haare: +83,30; -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +24,17; +41,98; +8,34 Nach dem Entfärben: +80,06; +9,09; +19,41 82 |
| 2.6 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium iodid 4,05 g; in (A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 1,59 g | schwarz | | | unbehandelte Haare: +34,41; +7,27; +13,78 Nach dem Färben: +23,05; +7,19; +0,35 Nach dem Entfärben: +30,81; +8,26; +12,45 85 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin (I); in A2 enthaltener Aldehyd | Farbton nach der Färbung | Farbmeßwerte | | | Entfärb -grad(%) |
|-----|---|--------------------------------|---|--|-----------------|-----------------------|
| | | | L | a | b | |
| 2.7 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 1,76 g | rot | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +47,43; | -0,48; +50,09; | +10,40 +3,75 |
| 2.8 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | orange | Entfärbung: nach der Entfärbung: | weiss unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +60,27; | -0,48; +53,71; +43,96 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ Entfärbung | Farbmeßwerte | | |
|------|---|---|---|-----------------------------------|------------------|
| | | | L | a | b |
| 2.9 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium iodid 4,05 g; in (A2) 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd 1,76 g | gelb nach der Entfärbung: weiss | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +68,20; -0,48; +22,52; | +10,40 +57,04 |
| 2.10 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-bromid 3,51 g; in (A2) 4-Dimethylaminobenzaldehyd 1,72 g | rosa nach der Entfärbung: weiss | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +52,30; -0,48; +47,22; | +10,40 -7,93 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ Entfärbung | Farbmeßwerte | | |
|------|---|---|----------------------------------|--|---|
| | | | L | a | b |
| 2.11 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 1,59 g | weinrot | nach der Entfärbung: weiss | unbehandelte Haare: +83,30; +32,40; +37,51; | -0,48; +10,40 Nach dem Färben: +1,86 |
| 2.12 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 3,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzaldehyd 2,10 g | blau-violett | nach der Entfärbung: weiss | unbehandelte Haare: +83,30; +36,10; +32,89; | -0,48; +10,40 Nach dem Färben: -17,69 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthalterer Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ Entfärbung | Farbmeßwerte | | |
|-------------------|--|---|---|--------------------|-------------------|
| | | | L | a | b |
| Entfärbung | | | | | |
| 2.13 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g in (A2) 4-Methylimidazol-5-carboxaldehyd 1,27 g | intensiv gelb nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +81,27; | -0,48; -4,04; |
| 2.14 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g in (A2) 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd 1,75 g | intensiv orange nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +47,00; | -0,48; +71,71; |
| | | | | | +10,40 +47,92 |
| | | | | | weiss |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthaltener Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ | FARBMESSWERTE | | |
|------|--|--|---|--------------------|-----------------------|
| | | | L | a | b |
| 2.15 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd 1,73 g | intensiv rot nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +39,51; | -0,48; +72,92; +24,40 |
| 2.16 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd 2,10 | intensiv rosa nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +37,36; | -0,48; +76,29; +6,25 |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthalterer Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ Entfärbung | Farbmeßwerte | | |
|------|--|--|--|--|-----------------|
| | | | L | a | b |
| 2.17 | in (A1) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g; in (A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd 2,0 g | intensiv rot-violett nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +19,53; -0,48; +21,90; | +10,40 -2,69 |
| 2.18 | in (A1) 1,1,2,3-Tetramethyl-1H- benz[e]indolinium-chlorid 2,99 g; in (A2) 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd 2,0 g | blau nach der Entfärbung: | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: nach der Entfärbung: | +83,30; +21,51; -0,48; +11,82; +10,40 -6,08 | |

Tabelle 3: (Fortsetzung)

| Nr. | in A1 enthaltenes Enamin; in A2 enthalterer Aldehyd | Farbton nach der Färbung/ | Farbmeßwerte | | |
|-------------------|--|---------------------------------|--|---|--|
| | | | L | a | b |
| Entfärbung | | | | | |
| 2.19 | in (A1) 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethylindolin 3,36 g; in (A2) 3,4-Dihydroxybenzaldehyd 1,59 g | weinrot | unbehandelte Haare: Nach dem Färben: | +83,30; +26,67; +45,74; | -0,48; -4,84 |
| 2.20 | in (A1) 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethylindolin 3,36 g; in (A2) 4-Hydroxybenzaldehyd 1,43 g | orange | nach der Entfärbung: nach der Entfärbung: | weiss unbehandelte Haare: Nach dem Färben: weiss | +10,40 +83,30; +54,25; +67,96; -0,48; +39,02 |

Beispiele 3.1 bis 3.2: Haarfärbemittel**Enaminhaltige Komponente A1**

| | |
|---|------------|
| 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin | 2,0 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,0 g |
| Stearylalkohol-polyethylenglykolether mit | |
| 20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20) | 1,4 g |
| Isopropanol | 20,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.1)

| | |
|---|-------------|
| 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd | 1,76 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Stearylalkohol-polyethylenglykolether mit | |
| 20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20) | 1,40 g |
| Isopropanol | 20,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.2)

| | |
|---|-------------|
| 4-Hydroxybenzaldehyd | 1,41 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Stearylalkohol-polyethylenglykolether mit | |
| 20 Mol Ethylenoxid im Molekül (Steareth-20) | 1,40 g |
| Isopropanol | 20,00 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,00 g |

5 g der enaminhaltigen Komponente A1 werden mit 5 g der aldehydhaltigen Komponente (A2/3.1) bzw. (A2/3.2) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte hellbraune Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Beispiele 3.3 bis 3.4: Haarfärbemittel**Enaminhaltige Komponente A1**

| | |
|--|------------|
| 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid | 2,42 g |
| 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure | 0,30 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Laurylethersulfat 28 %ig | 10,00 g |
| Ethanol | 23,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol und mit der 6-O-Palmitoyl-L-ascorbinsäure versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme wird mit 10 %iger wässriger NaOH auf 12,0 eingestellt.

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.3)

| | |
|--------------------------------|------------|
| 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd | 1,76 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Laurylethersulfat 28 %ig | 10,00 g |
| Ethanol | 23,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Aldehydhaltige Komponente A2 (3.4)

| | |
|--------------------------|------------|
| 4-Hydroxy-benzaldehyd | 1,416 g |
| Cetylstearylalkohol | 12,00 g |
| Laurylethersulfat 28 %ig | 10,00 g |
| Ethanol | 23,0 g |
| Wasser, vollentsalzt | ad 100,0 g |

Der Cetylstearylalkohol wird bei 80 °C geschmolzen. Das Laurylethersulfat wird mit 95 % des Wassers auf 80 °C erhitzt und zum geschmolzenen Cetylstearylalkohol gegeben und gerührt bis sich eine Creme ergibt. Bei Raumtemperatur wird der Aldehyd, mit dem restlichen Wasser und dem Alkohol versetzt, zugegeben. Der pH-Wert der Creme (A2/3.3) bzw. (A2/3.4) wird mit 10 %iger wässriger Milchsäure auf 4,0 eingestellt.

5 g der das 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliniumchlorid enthaltenden Komponente A1 werden mit 5 g der aldehydhaltigen Komponente (A2/3.3) bzw. (A2/3.4) vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf gebleichte hellbraune Haare aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Beim sich anschließenden Waschtest werden die gefärbten Strähnen jeweils 5mal mit einem Shampoo gewaschen, mit Wasser gespült und getrocknet. Nach jedem Waschvorgang werden die L*a*b*-Werte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Färbe-Resultate und Waschstabilität

| Nr. | Enaminhaltige Komponente A1 | Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|--|------------------------------|-------------------------|--------------|--------|---|
| | | | | L | a | b |
| 3.1 | in A1: 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in A2: 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd 1,76 g | intensiv-rot | Vor dem Färben: 60,31; | +11,53; | +31,63 | |
| | | | Nach dem Färben: 27,60; | +49,86; | +7,56 | |
| | | | Nach 1x Waschen: 28,44; | +49,48; | +6,63 | |
| | | | Nach 2x Waschen: 28,24; | +49,14; | +5,55 | |
| | | | Nach 3x Waschen: 28,66; | +49,78; | +5,47 | |
| | | | Nach 4x Waschen: 28,27; | +49,25; | +6,39 | |
| | | | Nach 5x Waschen: 28,16; | +49,15; | +6,34 | |

Tabelle 4: (Fortsetzung)

| Nr. | Enaminhaltige Komponente A1 Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|---|----------------------------|--|---|---|
| | | | L | a | b |
| 3.2 | in A1: 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-indolin 2,0 g in A2: 4-Hydroxybenzaldehyd 1,41 g | intensiv-orange | Vor dem Färben: 60,31; +11,53; +31,63 | | |
| | | | Nach dem Färben: 40,74; +55,06; +34,51 | | |
| | | | Nach 1x Waschen: 39,86; +54,07; +31,17 | | |
| | | | Nach 2x Waschen: 39,54; +53,48; +29,91 | | |
| | | | Nach 3x Waschen: 40,54; +53,43; +31,95 | | |
| | | | Nach 4x Waschen: 39,39; +52,29; +28,72 | | |
| | | | Nach 5x Waschen: 39,75; +51,24; +29,67 | | |

Tabelle 4: (Fortsetzung)

| Nr. | Enaminhaltige Komponente A1 Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|--|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| | | | L | a | b |
| 3.3 | In A1: 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g in A2: 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyd 1,76 g | intensiv-rot | Vor dem Färben: 60,31; +11,53; +31,63 | Nach dem Färben: 27,60; +49,86; +7,56 | |
| | | | | Nach 1x Waschen: 28,44; +49,48; +6,63 | |
| | | | | Nach 2x Waschen: 28,24; +49,14; +5,55 | |
| | | | | Nach 3x Waschen: 28,66; +49,78; +5,47 | |
| | | | | Nach 4x Waschen: 28,27; +49,25; +6,39 | |
| | | | | Nach 5x Waschen: 28,16; +49,15; +6,34 | |

Tabelle 4: (Fortsetzung)

| Nr. | Enaminhaltige Komponente A1 Aldehydhaltige Komponente A2 | Farbton nach dem Färben | Farbmeßwerte | | |
|-----|---|----------------------------|---------------------------------------|--|---|
| | | | L | a | b |
| 3.4 | in A1: 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium chlorid 2,42 g in A2: 4-Hydroxybenzaldehyd 1,41 g | intensiv-orange | Vor dem Färben: 60,31; +11,53; +31,63 | Nach dem Färben: 40,74; +55,06; +34,51 Nach 1x Waschen: 39,86; +54,07; +31,17 Nach 2x Waschen: 39,54; +53,48; +29,91 Nach 3x Waschen: 40,54; +53,43; +31,95 Nach 4x Waschen: 39,39; +52,29; +28,72 Nach 5x Waschen: 39,75; +51,24; +29,67 | |

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L*a*b*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Der Wert D gibt die Farbdifferenz an, die zwischen den unbehandelten und den gefärbten bzw. entfärbten Strähnchen besteht. Er wird folgendermaßen bestimmt:

$$D = \sqrt{(L_i - L_0)^2 + (a_i - a_0)^2 + (b_i - b_0)^2}$$

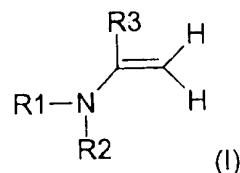
wobei L_0 , a_0 und b_0 die Farbmesswerte von unbehandeltem Haar und L_i , a_i und b_i die Werte des behandelten Haares darstellen. Die Entfärberate in Prozent wurde folgendermaßen ermittelt:

$$\text{Entfärb.-\%} = [1 - (D \text{ nach Entfärbung} / D \text{ nach Färbung})] \times 100.$$

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

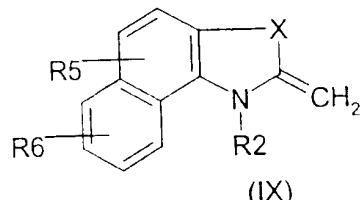
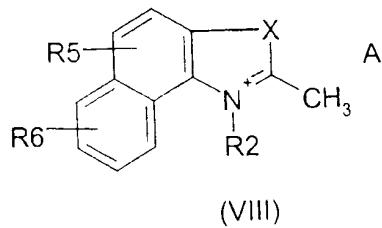
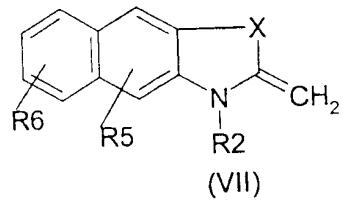
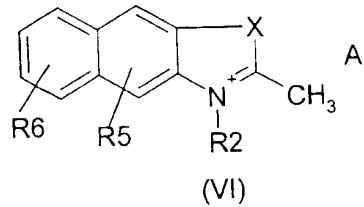
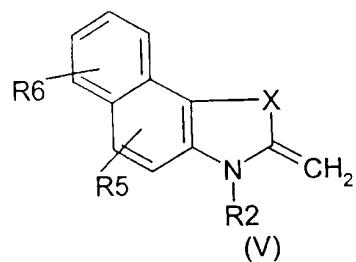
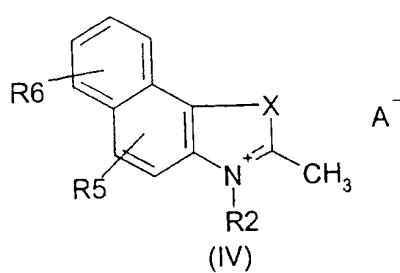
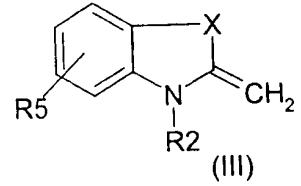
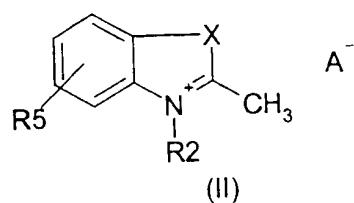
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Mittel zur Färbung von Fasern, welches durch Vermischen zweier Komponenten erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente (A1) mindestens ein Enamin der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz,



in der **R1** gleich einem ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest, insbesondere einem gegebenenfalls mit einer C1- bis C4-Alkylgruppe, C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, Hydroxygruppe, Methoxygruppe, Dialkylaminogruppe oder Halogengruppe substituierten 5- gliedrigen oder 6-gliedrigen Arylrest, vorzugsweise einem Phenylrest, oder einem 5-gliedrigen oder 6-gliedrigen Heterozyklus, vorzugsweise einem Pyridylrest, oder einem Naphthylrest ist; **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können, ist und **R3** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylengruppe, einer C1- bis C8-Alkoxyalkylengruppe, -O-, -NH-, -NR₄- oder -S- ist, mit **R4** gleich einer Alkylgruppe, Alkoxyalkylgruppe, Hydroxyalkylgruppe oder Wasserstoff, wobei die Reste **R1** und **R3** gemeinsam mit dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Enamingrundstruktur eine zyklische Verbindung bilden können, enthält und die andere Komponente (A2) mindestens eine Carbonylverbindung enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin der Formel (I) oder dessen Salz ausgewählt ist aus Verbindungen der Formeln (II) bis (IX),



in denen **X** gleich einem mit zwei C1- bis C4-Alkylgruppen oder einer C1- bis C4-Alkylgruppe und einer Hydroxygruppe substituierten C-Atom, einem Schwefelatom, einem alkylierten oder nichtalkylierten Stickstoffatom, oder einem Sauerstoffatom ist; und **R2** gleich einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C8-Hydroxyalkylgruppe oder einer C1- bis C8-Alkoxyalkylgruppe ist, wobei zwischen den C-Atomen der Alkylkette Sauerstoffatome sitzen können; und **R5** und **R6** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Alkylgruppe, einer geradkettigen oder verzweigten C1- bis C4-Hydroxyalkylgruppe, einer Hydroxygruppe, einer Methoxygruppe, einer Aminogruppe, einer Dialkylaminogruppe oder einem Halogenatom sind; und **A'** gleich Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Monomethylsulfat, Sulfat, Hexafluor-phosphat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, Tetraphenylborat ist.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin der Formeln (II) bis (IX) ausgewählt ist aus 3-Ethyl-2-methylenbenzo-thiazolin, 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-indolin, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-chlorid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-bromid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-iodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-sulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hydrogensulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-methylsulfat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-hexafluor-phosphat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium hexafluor-antimonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolinium-tetrafluorborat, 5-Chloro-2-methylen-1,3,3-trimethyl-indolin oder dessen Salze, 1-(2-Hydroxyethyl)-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin oder dessen Salze, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-chlorid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-

benz[e]indolinium-bromid, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-iodid, benz[e]indolinium-sulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorphosphat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-methylsulfat, 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-hexafluorantimonat und 1,1,2,3-Tetramethyl-1H-benz[e]indolinium-tetrafluorborat.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonylverbindung ausgewählt ist aus Vanillin (4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd), Isovanillin (3-Hydroxy-4-methoxy-benzaldehyd), 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 4-Hydroxybenzaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-benzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Methyl-5-imidazol-carboxaldehyd, 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, 4-Hydroxy-2-methoxybenzaldehyd, 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzaldehyd, 4-Dimethylamino-2-methoxybenzaldehyd, 2-Hydroxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-1-naphth-aldehyd, 4-Methoxy-1-naphthaldehyd, 4-Dimethylamino-1-naphthaldehyd, 4'-Hydroxy-biphenyl-1-carbaldehyd, 2-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd, 2,4-Dihydroxybenzaldehyd, 3,4-Dihydroxy-benzaldehyd, 2,5-Dihydroxybenzaldehyd, 2,3,4-Trihydroxybenzaldehyd, 3,4,5-Trihydroxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxy-2,4,6-Trihydroxybenzaldehyd, 2,4-Dimethoxybenzaldehyd, 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 2,5-Dimethoxy-benzaldehyd, 3,5-Dimethoxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxybenzaldehyd, Indol-3-carbaldehyd, Benzol-1,4-dicarb-aldehyd, 4-Ethoxybenzaldehyd, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 4-Carboxybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxymaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-zimtaldehyd, 3-Methoxy-4-(1-pyrrolidinyl)-benzaldehyd, 4-Diethylamino-3-methoxybenzaldehyd, 1,2-Phthaldialdehyd, Pyrrol-2-aldehyd, Thiophen-2-aldehyd, Thiophen-3-aldehyd, Chromone-3-carbaldehyd, 6-Methyl-4-oxo-1(4H)-benzopyran-3-carbaldehyd, N-Methylpyrrol-2-aldehyd, 5-Methylfurfural, 6-Hydroxychromen-3-

carboxaldehyd, 6-Methylindol-3-carboxaldehyd, 4-Dibutylamino-carboxaldehyd, N-Ethylcarbazol-3-aldehyd, 4-Diethylamino-2-benzaldehyd, hydroxybenzaldehyd, 3,4-Dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyd, 5-(4-(Diethylamino)phenyl)-2,4-pentadienal, 2,3-Thiophendicarbox-aldehyd, 2,5-Thiophendicarboxaldehyd, 2-Methoxy-1-naphthaldehyd, 3-Ethoxy-4-hydroxybenzaldehyd, 2-Nitrobenzaldehyd, 3-Nitrobenzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Enamin und die Carbonylverbindung in dem gebrauchsfertigen Färbemittel jeweils in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 3 bis 11 aufweist.

7. Mehrkomponenten-Kit zur Färbung und späteren Entfärbung von Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Färbemittel A gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 und eine entfärbende Komponente B enthält, wobei die Komponente B mindestens ein Sulfit enthält.

8. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit ausgewählt ist aus den Ammoniumsulfiten, Alkalisulfiten und Erdalkalisulfiten.

9. Mehrkomponenten-Kit nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfit in der Komponente B in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gewichtsprozent enthalten ist.

10. Verfahren zur temporären Färbung von Haaren, bei dem das Haar mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 gefärbt wird und zu einem beliebigen späteren Zeitpunkt durch Behandlung der Haare mit einer sulfithaltigen Zubereitung für eine Dauer von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C wieder entfärbt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/09005A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13 A61K7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 370 492 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 30 May 1990 (1990-05-30) — | 1-3 |
| A | EP 0 826 668 A (OREAL) 4 March 1998 (1998-03-04) claims 1,17 — | 1,4 |
| A | EP 0 497 697 A (OREAL) 5 August 1992 (1992-08-05) claim 1 — | 1 |
| A | EP 0 376 776 A (OREAL) 4 July 1990 (1990-07-04) claims 1,7 — | 1 |
| A | US 3 800 809 A (SAAD H ET AL) 2 April 1974 (1974-04-02) claim 1 — | 7,8 |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

22 February 2000

Date of mailing of the International search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5016 Patentzaak 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

One Application No
/EP 99/09005

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| EP 0370492 A | 30-05-1990 | US 4932977 A CA 1333364 A ES 2053926 T JP 2180810 A JP 2900043 B | | 12-06-1990 06-12-1994 01-08-1994 13-07-1990 02-06-1999 |
| EP 0826668 A | 04-03-1998 | FR 2752574 A DE 69700298 D DE 69700298 T JP 10088018 A | | 27-02-1998 05-08-1999 04-11-1999 07-04-1998 |
| EP 0497697 A | 05-08-1992 | FR 2672210 A AT 131035 T CA 2060488 A DE 69206435 D DE 69206435 T ES 2089431 T JP 4338321 A US 5190564 A | | 07-08-1992 15-12-1995 02-08-1992 18-01-1996 02-05-1996 01-10-1996 25-11-1992 02-03-1993 |
| EP 0376776 A | 04-07-1990 | LU 87403 A AT 80793 T CA 2004742 A CN 1043177 A GR 3006290 T JP 2259174 A JP 2966865 B PT 92486 A,B US 5053053 A ZA 8909322 A | | 10-07-1990 15-10-1992 06-06-1990 20-06-1990 21-06-1993 19-10-1990 25-10-1999 29-06-1990 01-10-1991 26-09-1990 |
| US 3800809 A | 02-04-1974 | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
/EP 99/09005A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13 A61K7/135

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisierung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisierung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WEBENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 370 492 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 30. Mai 1990 (1990-05-30) | 1-3 |
| A | EP 0 826 668 A (OREAL) 4. März 1998 (1998-03-04) Ansprüche 1,17 | 1,4 |
| A | EP 0 497 697 A (OREAL) 5. August 1992 (1992-08-05) Anspruch 1 | 1 |
| A | EP 0 376 776 A (OREAL) 4. Juli 1990 (1990-07-04) Ansprüche 1,7 | 1 |
| A | US 3 800 809 A (SAAD H ET AL) 2. April 1974 (1974-04-02) Anspruch 1 | 7,8 |

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Rechercheberichts

22. Februar 2000

06/03/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 51 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beyss, E

INTERNATIONÄLER RECHERCHENBERICHT

Deutsches Aktenzeichen
DE/EP 99/09005

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| EP 0370492 A | 30-05-1990 | US | 4932977 A | 12-06-1990 |
| | | CA | 1333364 A | 06-12-1994 |
| | | ES | 2053926 T | 01-08-1994 |
| | | JP | 2180810 A | 13-07-1990 |
| | | JP | 2900043 B | 02-06-1999 |
| EP 0826668 A | 04-03-1998 | FR | 2752574 A | 27-02-1998 |
| | | DE | 69700298 D | 05-08-1999 |
| | | DE | 69700298 T | 04-11-1999 |
| | | JP | 10088018 A | 07-04-1998 |
| EP 0497697 A | 05-08-1992 | FR | 2672210 A | 07-08-1992 |
| | | AT | 131035 T | 15-12-1995 |
| | | CA | 2060488 A | 02-08-1992 |
| | | DE | 69206435 D | 18-01-1996 |
| | | DE | 69206435 T | 02-05-1996 |
| | | ES | 2089431 T | 01-10-1996 |
| | | JP | 4338321 A | 25-11-1992 |
| | | US | 5190564 A | 02-03-1993 |
| EP 0376776 A | 04-07-1990 | LU | 87403 A | 10-07-1990 |
| | | AT | 80793 T | 15-10-1992 |
| | | CA | 2004742 A | 06-06-1990 |
| | | CN | 1043177 A | 20-06-1990 |
| | | GR | 3006290 T | 21-06-1993 |
| | | JP | 2259174 A | 19-10-1990 |
| | | JP | 2966865 B | 25-10-1999 |
| | | PT | 92486 A, B | 29-06-1990 |
| | | US | 5053053 A | 01-10-1991 |
| | | ZA | 8909322 A | 26-09-1990 |
| US 3800809 A | 02-04-1974 | KEINE | | |